

بسمه تعالی



دانشگاه سیستان و بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی فیزیک

عنوان:

مطالعات نظری سنتیک و مکانیسم واکنش بین تری-  
فنیل فسفین با دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در  
حضور یک C-H اسید

استاد راهنما:

دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی

استاد مشاور:

دکتر ملک طاهر مقصودلو

تحقیق و نگارش:

عثمان اشری

(این پایان نامه از حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه سیستان و بلوچستان بهره مند شده است)

شهریور ۹۱

بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعات نظری سنتیک و مکانیسم واکنش بین تری فنیل فسفین با دی متیل- استیلن دی کربوکسیلات در حضور یک C-H اسید، قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد شیمی فیزیک توسط دانشجو عثمان اشری تحت راهنمایی پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

عثمان اشری

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ۹۱/۷/۲۴ توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
استاد راهنما: پرفسور سید مصطفی حبیبی		
خراسانی		
استاد راهنما:		
استاد مشاور: پرفسور ملک طاهر مقصودلو		
داور ۱: پرفسور علی اکبر میرزایی		
داور ۲: پرفسور علی ابراهیمی		
نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر حمیده سراوانی		



دانشگاه سیستان و بلوچستان

تعهد نامه اصالت اثر

اینجانب **عثمان اشری** تایید می کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و بر دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است. کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو:

امضاء

تقدیم به پدر و مادرم:

به عصاره های خوبی و جاویدان شاعرانه زندگیم و کسانی که تختین برگ سرنوشت کتاب زندگیم را با مهر

وصفا آغاز کردند. به پدرم که دست های پینه بسته می خویش را سپر مشکلات زندگی و مادرم که نقش

عشق و محبت را با نگاهش و تبسم صادقانه اش در کویر وجودم به ارمغان آورد.

و تقدیم به برادران و خواهرانم:

که در کانون زندگی، طلیعه شادیه را با وجودشان در فروغ اندیشه های آن با تجربه کردم و از مهربانها و

صمیمیت آنها درس زندگی را تجربه نمودم.

## پاسکزاری

به نام آنکه جان را کفرت آموخت چراغ دل به نور جان برافروخت

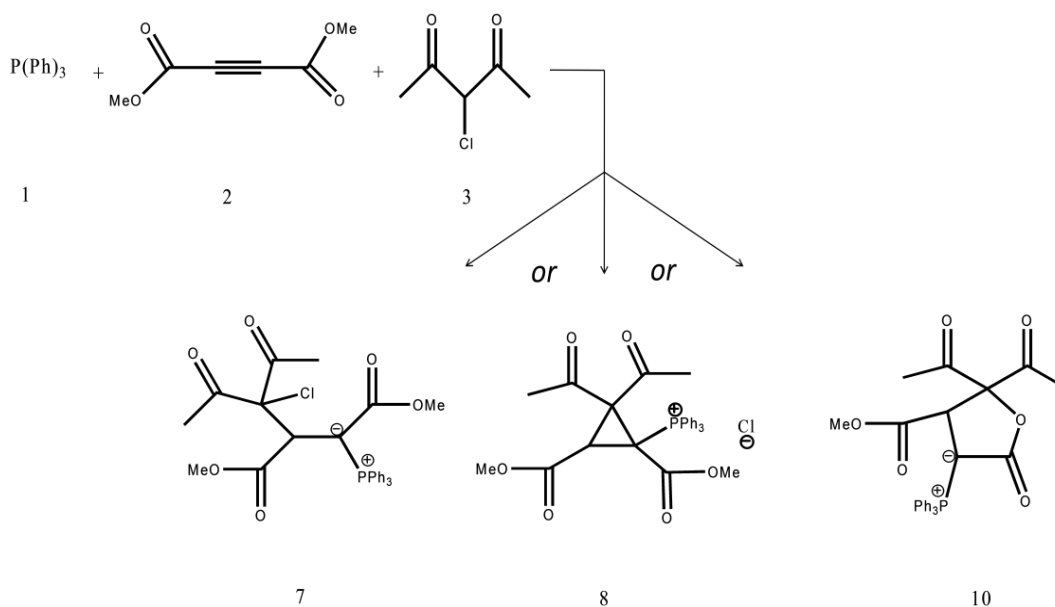
پاس تنها برانده اوست. ماهمه مخلوقیم و ولدا ر لطف و کرم او.

از زحمات استاد ارجمند جناب آقای دکتر سید مصطفی حبیبی خراسانی که راهنمایی این پیمان نامه را بر عهده داشتند نهایت سپاس را دارم. امیدوارم در مسند شاکردی ایشان، شاکردی قدرشانش بوده باشم. همچنین از دکتر ملک طاهر مقصود لوبه عنوان استاد مشاور این پیمان نامه و استاد بزرگوار که دلسوزانه به من کمک کردند سپاسگزارم. از اساتید بزرگوار دکتر علی اکبر میرزایی و دکتر علی ابراهیمی که قبول زحمت فرمودند و داوری پیمان نامه را بر عهده گرفتند تشکر می‌کنم. و از نایبانه تحصیلات تکمیلی دکتر حمیده سروانی کمال تشکر را دارم.

در نهایت از همزای و کمک آقایان: یونس قلندرزهی، محمد امین کاظمیان، مهدی شهرکی، ابو فضل عزیزی، محمد فرحی، آرمان میرزاعلی، سعید احراری، مراد نو ظهور زدی، سعید حقیقی، مصطفی نیرومند، حسن اولیایی ترشیزی، حمید یله، جاسم ابونجی، امین معصوم نیا، محی الدین صفرزایی، محب شیرزایی، ابراهیم هاشم زهی، شکور یکی تمندانی، عثمان بلوچی، عبد الجبار کر، نور محمد آخوندی، آرش قاسمی، کریم عباسی، یوسف عبادی و خانم ها: فاطمه قدسی، ملیحه فضیلت خواه، شیوا رضازاده، رویا آذین، حلیمه کرد تمندانی و بنجه مصطفوی کمال تشکر و قدردانی را دارم.

## چکیده

در این کار، محاسبات مکانیکی سه مکانیسم پیشنهادی بر روی واکنش بین تری فنیل فسفین (TPP) و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (DMAD) در حضور یک C-H اسید مانند ۳-کلرواستیل استون (۳-کلروپنتان-۲ و ۴-دایون) در فاز گازی انجام شده است. تمامی محاسبات کوانتومی در سطح و مجموعه پایه‌ی HF/6-311G (d,p) با استفاده از نرم افزار گوسین ۰۹ در فاز گازی صورت پذیرفت. نتایج نشان دادند که برای مکانیسم‌های پیشنهادی اول، دوم و سوم، مرحله‌ی دوم تعیین کننده‌ی سرعت است. مکانیسمی که منجر به ساختاری با حلقه‌ی پنج عضوی ۱۰ می‌شود (مکانیسم سوم) از لحاظ انرژی و ترمودینامیکی فرایندی مساعد است. مرتبه واکنش برای مکانیسم سوم نسبت به هر یک از مواد واکنش دهنده از مرتبه‌ی یک است و مرتبه‌ی کلی واکنش سه می‌باشد. پارامترهای فعالسازی ( $\Delta H^\ddagger$ ،  $\Delta S^\ddagger$  و  $\Delta G^\ddagger$ ) به همراه پارامترهای سنتیکی ( $E_a$  و  $k$ ) برای هر مرحله و برای واکنش کلی محاسبه شده است.



کلمات کلیدی: بررسی مکانیسمی، پارامترهای سنتیکی، ایلیدهای فسفر، تری فنیل فسفین، ۳-کلرواستیل-

استون و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست جداول.....	ط
فهرست شکل ها.....	ک
فصل اول: شیمی ایلیدهای فسفر، تری فنیل فسفین و ۳-کلرو پنتان-۴،۲-دایون (۳-کلرواستیل استون).....	۱
۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- تری فنیل فسفین و کاربردهای آن.....	۲
۳-۱- ویژگیهای ۳-کلرو پنتان-۴،۲-دایون (۳-کلرواستیل استون) و کاربردهای آن.....	۳
۴-۱- ایلیدها و انواع آن.....	۴
۵-۱- بررسی سینتیک ایلیدها.....	۶
مراجع.....	۱۳
فصل دوم: شیمی محاسباتی.....	۱۶
۱-۲- مقدمه.....	۱۷
۲-۲- روشهای محاسباتی مکانیک کوانتومی.....	۱۷
۳-۲- معرفی نرم افزار گاوسی ۰۹.....	۱۹
۴-۲- نظریه حالت گذار.....	۲۰
۱-۴-۲- ویژگی های سطح انرژی پتانسیل مربوط به نظریه حالت گذار.....	۲۲
۲-۴-۲- معادله آیرینگ.....	۲۴
۳-۴-۲- اصول نظریه حالت گذار.....	۲۵
۴-۴-۲- تفسیر داده های انتروپی فعال سازی.....	۲۸
مراجع.....	۳۰
فصل سوم: بخش تجربی.....	۳۱
۱-۳- مقدمه.....	۳۲
۲-۳- روش های محاسباتی.....	۳۲
۳-۳- بحث و بررسی نتایج.....	۳۴

۶۶	..... ۴-۳ مطالعات سنتیکی
۶۸	..... ۵-۳ نتیجه گیری
۶۹	..... ۶-۳ پیشنهادات
۷۱	..... مراجع
b	..... Abstract



## فهرست جداول

عنوان جدول	صفحه
جدول ۱-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله ۱ در سطح و پایه ی HF/6-311G (D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۳۵
جدول ۲-۳ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهندها (۱ و ۲)، TS <sub>1</sub> و حدواسط ۴ مرحله ی ۱ در سطح و پایه ی HF/6-311G (D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۲-۳ می باشد) ۳۷	۳۷
جدول ۳-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف فرایند توتومری شدن در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D, P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۴۰
جدول ۴-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله 2A در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۴۱
جدول ۵-۳ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهندها (۳A و ۴)، TS <sub>2A</sub> و حدواسطهای ۵ و ۶ مرحله ی ۲A در سطح و پایه - HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۲-۳ می باشد) ۴۳	۴۳
جدول ۶-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله ۲B در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۴۴
جدول ۷-۳ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهندها (۳B و ۴)، TS <sub>2B</sub> و حدواسطهای ۵ و ۶ مرحله ی ۲B در سطح و پایه - HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۲-۳ می باشد) ۴۶	۴۶
جدول ۸-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله ۳ در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۴۹
جدول ۹-۳ پارامترهای ساختاری مهم حدواسطهای ۵ و ۶، TS <sub>3</sub> و محصول ۷ مرحله ی ۳ در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۲-۳ می باشد) ۵۰	۵۰
جدول ۱۰-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله A در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۵۲
جدول ۱۱-۳ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهنده (۷)، TSA و محصول مرحله ی A در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۱۵-۳ می باشد) ۵۳	۵۳
جدول ۱۲-۳ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهنده (۷)، TS <sub>B1</sub> و حدواسط ایجاد شده در مرحله ی B <sub>1</sub> در سطح و پایه - HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۱۵-۳ می باشد) ۵۶	۵۶
جدول ۱۳-۳ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله B <sub>1</sub> در سطح و پایه ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین	۵۷

- جدول ۳-۱۴ پارامترهای ساختاری مهم واکنش دهنده (۹)،  $TS_{B_2}$  و محصولات ایجاد شده در مرحله  $B_2$  در سطح و پایه‌ی HF/6-311 G(D,P)، طول پیوند برحسب آنگستروم و زاویه برحسب درجه است (شماره گذاری های اتم ها همانند شکل ۳-۱۵ می باشد)..... ۵۹
- جدول ۳-۱۵ اولین فرکانس کششی گونه های مختلف مرحله  $B_2$  در سطح و پایه‌ی HF/6-311 G(D,P) در دمای ۲۹۸/۱۵ کلوین..... ۶۰
- جدول ۳-۱۶ پارامترهای فعال سازی مراحل مختلف مکانیزم واکنش شامل  $\Delta H^\ddagger$ ،  $\Delta G^\ddagger$  و  $\Delta S^\ddagger$  (مقادیر انرژی برحسب  $KCAL/MOL$ )..... ۶۲
- جدول ۳-۱۷ پارامترهای واکنش مراحل مختلف مکانیزم واکنش شامل  $\Delta_R H^\circ (298.15K)$ ،  $\Delta_R G^\circ (298.15K)$  و  $\Delta_R S^\circ (298.15K)$  (مقادیر انرژی برحسب  $KCAL/MOL$ )..... ۶۳
- جدول ۳-۱۸ مقادیر ثابت سرعت، فاکتور پیشنهادی و انرژی فعال سازی مراحل مختلف مکانیزم واکنش..... ۶۴
- جدول ۳-۱۹ پارامترهای واکنش برای هر سه مکانیسم پیشنهادی اول، دوم و سوم (مقادیر انرژی برحسب  $KCAL/MOL$ )..... ۶۵

## فهرست شکل ها

عنوان شکل	صفحه
شکل ۱-۱ ساختار ماده‌ی اولیه برای سنتز ۳-کلروپنتان-۴،۲-دایون.....	۴
شکل ۱-۲. دو فرم تعادلی ۳-کلرو پنتان-۴،۲-دایون.....	۴
شکل ۱-۳ دو ساختار رزونانسی در ایلیدهای فسفونیوم.....	۵
شکل ۱-۴ ساختار ایلید فسفونیوم.....	۵
شکل ۱-۵ ساختار ایلیدهای آزومتین.....	۵
شکل ۱-۶ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) بترتیب در حضور NH اسیدهای (۳) چون ۳ و ۶- دی برمو کربازول (A)، پیرازول (B) و ۳ و ۵ متیل پیرازول (C).....	۷
شکل ۱-۷ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور SH اسید ۲-امینوتیوفنول (۳).....	۸
شکل ۱-۸ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور NH اسید بنزامید (۳).....	۸
شکل ۱-۹ واکنش بین تری فنیل فسفین (۱)، دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلاتها (دی متیل، دی ترشیو بوتیل) (۲) و بنزهیدرازید (۳) برای تهیه ایلید پایدار فسفر (۴).....	۹
شکل ۱-۱۰ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور SH اسید ۲-امینوتیوفنول (۳).....	۹
شکل ۱-۱۱ شمای کلی محصول سنتز شده حاصل از واکنش بین ایزوکیلینولین (۱)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و ۴و۲-پنتادیون (۳) به عنوان C-H اسید.....	۱۰
شکل ۱-۱۲ (A) واکنش تری فنیل فسفین (۱) با دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور ۲-مرکاپتو-۴و۶-دی متیل پیریمیدین (۳). (B) مکانیسم پیشنهادی برای واکنش تری فنیل فسفین (۱) و دی آلکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور ۲-مرکاپتو-۴و۶-دی متیل پیریمیدین (۳).....	۱۱
شکل ۱-۲ تغییرات انرژی بر حسب مختصه واکنش.....	۲۵
شکل ۲-۲ تغییرات LN(K/T) بر حسب 1/T.....	۲۷
شکل ۱-۳ شمای کلی واکنش تری فنیل فسفین و دی متیل استیلن دی کربوکسیلات در حضور ۳-کلرواستیل استون برای تولید سه ترکیب محتمل (۷، ۸ و ۱۰).....	۳۲
شکل ۲-۳ مراحل مکانیزم واکنش برای تولید محصول ۷.....	۳۴
شکل ۳-۳ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند P-C <sub>3</sub> .....	۳۶
شکل ۳-۴ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی اول الف) مواد واکنش دهنده (۱ و ۲)، ب) TS <sub>1</sub> و ج) حدواسط ۴.....	۳۶
شکل ۳-۵ تعادل بین توتومر انولی و کتو ساختار ۳-کلرواستیلاستون.....	۳۹
شکل ۳-۶ ساختارهای بهینه شده‌ی فرایند توتومری شدن الف) توتومر کتو ب) TS <sub>TAUT</sub> و ج) توتومر انولی.....	۳۹
شکل ۳-۷ نمودار تغییرات انرژی فرایند توتومری شدن.....	۴۰
شکل ۳-۸ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند C <sub>2</sub> -H <sub>8</sub> .....	۴۲

- شکل ۳-۹ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی ۲A، الف) مواد واکنش دهنده ۳A و ۴، ب)  $TS_{2A}$  و ج) حدواسطهای ۵ و ۶..... ۴۲
- شکل ۳-۱۰ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند  $C_2-H_8$ ..... ۴۵
- شکل ۳-۱۱ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی ۲B، الف) مواد واکنش دهنده ۳B و ۴، ب)  $TS_{2B}$  و ج) حدواسطهای ۵ و ۶..... ۴۵
- شکل ۳-۱۲ ساختارهای بهینه شده‌ی  $TS_{2A}$  و  $TS_{2B}$ ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۳ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند  $C_2-C_6$ ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۴ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی ۳، الف) حدواسطهای ۵ و ۶، ب)  $TS_3$  و ج) محصول ۷..... ۵۰
- شکل ۳-۱۵ مراحل مکانیزم واکنش برای تولید محصول های ۸ و ۱۰..... ۵۱
- شکل ۳-۱۶ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند  $C_3-C_6$ ..... ۵۴
- شکل ۳-۱۷ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی A، الف) واکنش دهنده ۷، ب)  $TS_A$  و ج) محصول ۸..... ۵۴
- شکل ۳-۱۸ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند  $O_9-C_6$ ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۹ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی  $B_1$ ، الف) واکنش دهنده ۷، ب)  $TS_{B1}$  و ج) حدواسط ۹..... ۵۸
- شکل ۳-۲۰ مقادیر تغییرات انرژی تشکیل بر حسب افزایش طول پیوند  $O_9-C_6$ ..... ۶۰
- شکل ۳-۲۱ ساختارهای بهینه شده‌ی مرحله‌ی  $B_2$ ، الف) حدواسط ۹، ب)  $TS_{B2}$  و ج) محصولات ۱۰ (اصلی) و ۱۱..... ۶۱
- شکل ۳-۲۲ طرح ساده‌ای از مکانیسم سوم..... ۶۶
- شکل ۳-۲۳ واکنش بین تری فنیل فسفین (۱)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و استیل استن (۳)..... ۶۹
- شکل ۳-۲۴ واکنش بین تری فنیل فسفین (۱)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و ۳-فلورو استیل استن (۳)..... ۷۰
- شکل ۳-۲۵ واکنش بین تری فنیل فسفین (۱)، دی متیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) و ۳-برمو استیل استن (۳)..... ۷۰

## فصل اول

شیمی ایلیدهای فسفر، تری فنیل فسفین و ۳-کلرو  
پنتان-۲،۴-دایون (۳-کلرواستیل استون)

## ۱-۱- مقدمه

فسفر در سال ۱۶۶۹ میلادی، توسط هنینگ براند آلمانی کشف شد. چون در دمای اتاق در هوا افروخته می‌شد آن را فسفر یعنی فروزان نام دادند. فسفر از عناصر گروه پنجم جدول تناوبی، بر خلاف عنصر هم خانواده خود یعنی نیتروژن، در جو یافت نمی‌شود و در طبیعت نیز به حالت آزاد وجود ندارد. ولی اکسیدهای مختلف این عنصر در همه جای کره زمین، در خاکها و اقیانوسها، در همه سلولهای زنده و در بیشتر غذاها یافت می‌شود. آپاتیت<sup>۱</sup> از مهمترین ترکیبات اکسی فسفر است که به فراوانی در زمین یافت می‌شود. در بین ترکیبات فسفر، فسفریک اسید بیشترین ارزش اقتصادی و تجاری را دارد. از استرهای آلی فسفات، داکسی ریبو نوکلئیک اسیدها<sup>۲</sup> (DNA) در همه شکل‌های حیات وجود دارند و در واقع قلب بیوشیمی و ژنتیک است [۱]. ترکیبات سه تایی فسفر، فسفین‌ها به فرمول عمومی  $P_3(X)$  با زاویه پیوند اندکی بیشتر از ۹۰ درجه و دارا بودن یک جفت الکترون آزاد، می‌تواند مانند یک باز لوئیس، در واکنش اسید و باز شرکت نماید.

آن دسته از ترکیبات فسفر که پیوند P-C دارند، ترکیبات ارگانو فسفر<sup>۳</sup> یا کربو فسفر<sup>۴</sup> نامیده می‌شوند. در این فصل به ویژگی‌های آنها می‌پردازیم.

افزودنی‌های حاوی فسفر در بسیاری از نوشابه‌ها و غذاهای بسته بندی شده استفاده می‌گردد. مهمترین استفاده تجاری مواد شیمیایی حاوی فسفر در تولید کودهای شیمیایی است به علاوه ترکیبات فسفره به طور گسترده در تولید مواد منفجره، حشره‌کش‌ها، موادشوینده، خمیردندان، کبریت و ترکیبات نورزا در آتش بازی بکار می‌روند. فسفر از مهمترین عوامل تولید فولاد می‌باشد. تری سدیم فسفات عامل پاک کننده در تصفیه آب و دیگ بخار است [۲-۴]. با توجه به این که تری فنیل فسفین و ۳-کلرواستیل استون از مواد اولیه واکنش مورد بررسی در این پایان نامه است لذا در دو بخش بعدی به بررسی خواص و کاربرد های آن می‌پردازیم.

## ۱-۲- تری فنیل فسفین و کاربردهای آن

تری فنیل فسفین ترکیب ارگانو فسفر متداولی با فرمول  $P(C_6H_5)_3$  است که اغلب به صورت  $PPh_3$  یا  $Ph_3P$  نوشته می‌شود. این ماده در سنتز ترکیبات آلی و آلی فلزی کاربرد گسترده‌ای دارد. در دمای اتاق به

- 
1. Apatite
  2. Deoxyribonucleic acid
  3. Organophosphorus
  4. Carbophosphorus

صورتی نسبتاً پایدار، بی‌رنگ و متبلور وجود دارد. در حلالهای آلی غیر قطبی مانند بنزن و دی‌اتیل‌تر حل می‌شود. این ماده شیمیایی باید در محلهای دارای تهویه مطبوع و در زیر هود استفاده شود. این ماده می‌تواند در آزمایشگاه از واکنش بین تری‌کلریدفسفر با فنیل‌منیزیم‌برمید یا فنیل‌لیتیم تهیه شود. تری‌فنیل‌فسفین دارای ساختار هرمی با آرایش کایرال و پروانه مانند سه حلقه فنیل است و به علت ازدحام فضایی گروه‌های حجیم فنیل دارای زاویه مخروطی ۱۴۵ درجه می‌باشد.

از کاربردهای این ماده می‌توان به مواردی اشاره کرد مانند:

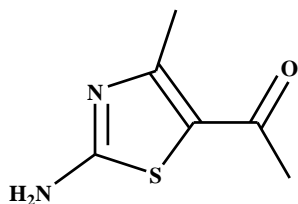
- ۱- استخراج گوگرد از ترکیبات پلی‌سولفاید و اپی‌سولفاید [۵]
- ۲- تبدیل الکل‌های نوع اول و دوم به استرها و فنیل‌اترها و تیواترها (واکنش میتسونوبو)<sup>۵</sup> [۶]
- ۳- تبدیل الکلها به آلکیل‌هالیدها (واکنش اپل)<sup>۶</sup> [۷-۹]
- ۴- سنتز ترکیبات پلی‌الفین‌ها، استیرن‌ها و بی‌فنیل‌های استخلاف شده (واکنش سوزوکی)<sup>۷</sup> [۱۰]
- ۵- تبدیل آزیدها به آمین (واکنش استودینگر)<sup>۸</sup> [۱۱ و ۱۲]

### ۳-۱- ویژگی‌های ۳-کلرو پنتان-۲،۴-دایون (۳-کلرواستیل استون) و کاربردهای آن

۳-کلروپنتان-۲،۴-دایون یا ۳-کلرواستیل‌استون مایعی شفاف به رنگ زرد تا قهوه‌ای تیره با فرمول مولکولی  $C_5H_7ClO_2$  و جرم مولکولی  $134/56 \text{ g/mol}$  می‌باشد. دارای دانسیته  $1/129 \text{ g/cm}^3$ ، نقطه ذوب  $^{\circ}C$  ۱۵- و نقطه جوش  $^{\circ}C$  ۴۹-۵۲ است. که در دمای  $^{\circ}C$  ۸-۲ نگهداری می‌شود. و از ماده‌ی اولیه زیر سنتز می‌گردد (شکل ۱-۱) [۱۳].

---

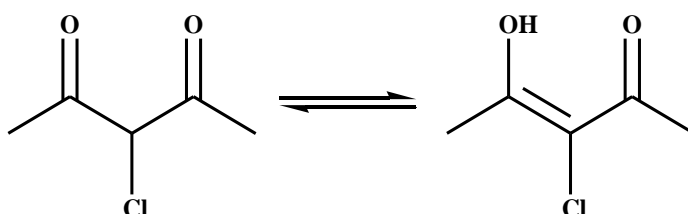
5 -Mitsunobu  
6 -Appel  
7 -Suzuki  
8 -Staudinger



2-Amino-4-methyl-5-acetylthiazole

شکل ۱-۱ ساختار ماده‌ی اولیه برای سنتز ۳-کلروپنتان-۲،۴-دایون

دو فرم انولی و کتو ۳-کلرو پنتان-۲،۴-دایون به صورت زیر در تعادل است (شکل ۲-۱):



شکل ۲-۱. دو فرم تعادلی ۳-کلرو پنتان-۲،۴-دایون

#### ۴-۱- ایلیدها و انواع آن

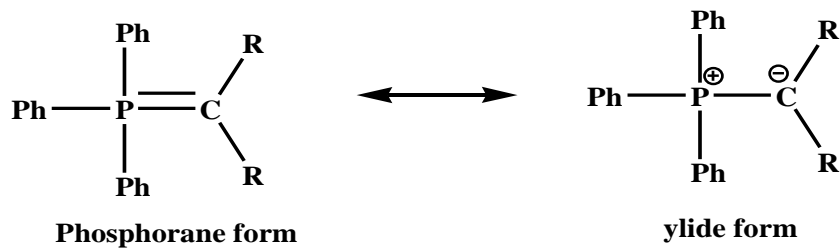
واژه آلمانی ایلید<sup>۱</sup> برای اولین بار در سال ۱۹۴۴ توسط ویتینگ مطرح شد، پیشوند yl نشانگر ظرفیت باز (عمل نکرده) فسفر است. همانطوری که در methyl، پسوند yl نشان دهنده این است که کربن یک ظرفیت دیگر برای برقراری پیوند دارد، id نشانگر آنیون بودن ایلید است همانطوری که برای آنیون  $R-C\equiv C^-$  از واژه Acetylid استفاده می‌شود.

ایلید سیستمی است که در آن یک کربانیون مستقیماً به یک هترواتم دارای بار مثبت متصل شده است [۱۴]. یک ایلید اغلب به همراه ساختار رزونانسی پیوند دوگانه‌اش نمایش داده می‌شود. توزیع واقعی الکترون در پیوند به کل ساختار مولکولی وابستگی دارد [۱۵]. این ساختار در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

---

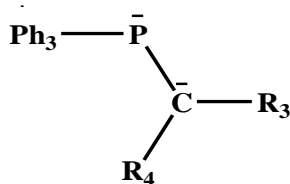
9- Ylide





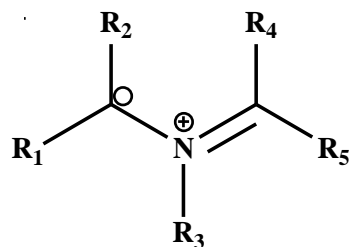
شکل ۳-۱ دو ساختار رزونانسی در ایلیدهای فسفونیوم

متداولترین ایلیدها، ایلیدهای فسفونیوم هستند (شکل‌های ۱-۳، ۱-۴) که در واکنش ویتینگ جهت سنتز محصول دارای پیوند دوگانه از گروه‌های کربونیل به کار می‌روند:



شکل ۴-۱ ساختار ایلید فسفونیوم

از دیگر ایلیدها می‌توان ایلیدهای سولفونیوم و سولفوکسونیوم را نام برد. ایلیدهایی با پایه نیتروژنی نیز به عنوان ایلیدهای آزومتین (شکل ۱-۵) با ساختار عمومی زیر وجود دارند:



شکل ۵-۱ ساختار ایلیدهای آزومتین

این ترکیبات را می توان به صورت کاتیون های ایمینیوم قرار گرفته در مجاورت یک کربانیون در نظر گرفت. استخلافها و گروههای الکترون کشنده می باشند [۱۶].

از ایلیدهای دیگر می توان به ایلیدهای سولفونیوم، ایلیدهای کربونیل و ایلیدهای هالونیوم نیز اشاره کرد.

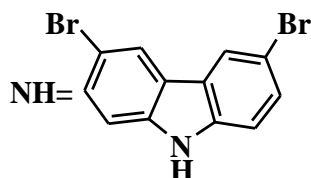
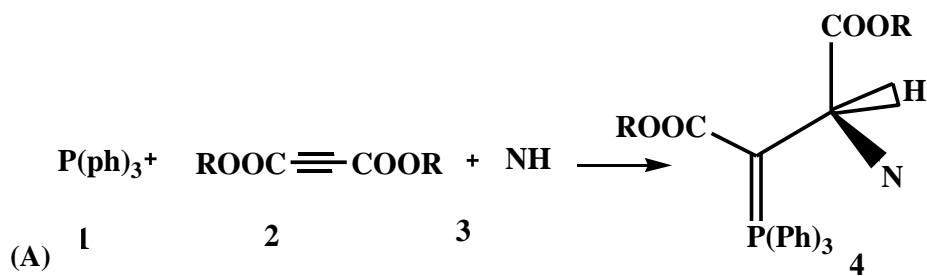
سنتز اولین ایلید در سال ۱۸۹۴ توسط میکائیلیس و گیمبورن<sup>۱۰</sup> گزارش شد اما ساختار پیشنهادی آنها درست نبود [۱۷]. تاکنون پیشرفت های زیادی بر روی سنتز ایلیدها صورت گرفته است بیشترین پیشرفت ها در این زمینه مربوط به ۵۰ سال اخیر می باشد. همراه با این پیشرفت ها، توسعه و بهبود سنتز این ترکیبات در گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان توسط تیم تحقیقاتی پرفسور ملک طاهر مقصدلو و همکاران ایشان صورت گرفته است.

## ۵-۱ بررسی سینتیک ایلیدها

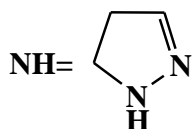
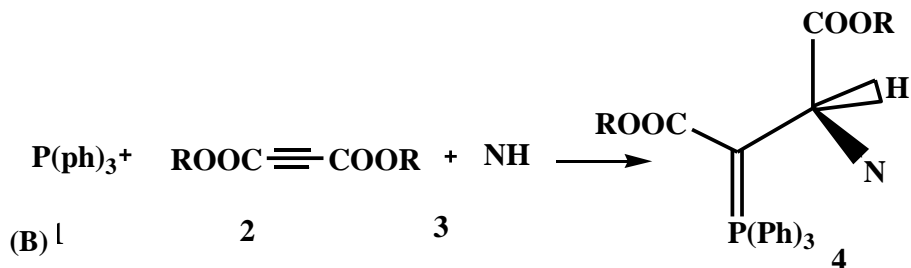
به دنبال سنتز ایلیدها بررسی سینتیک این ترکیبات به منظور کسب اطلاعات بیشتر و مفیدتر در زمینه مکانیزم پیشنهادی در سنتز ایلیدها در دستور کار محققان قرار گرفت. بررسی سینتیک اطلاعات کمی مکانیزم پیشنهاد شده را فراهم می آورد. به علاوه در سنتیک ارائه شده یک مکانیزم پارامترهایی چون مرحله تعیین کننده سرعت، کند یا تند بودن واکنش، انرژی فعال سازی، ثابت سرعت مراحل مختلف، مرتبه واکنش،  $\Delta S^\ddagger$ ،  $\Delta G^\ddagger$ ،  $\Delta H^\ddagger$  و ... بدست خواهد آمد.

اگرچه قریب به ۱۰۰ سال از سنتز اولین ایلید می گذرد و همانطور که در بخشهای پیش ذکر شد پیشرفتهای بسیار زیاد و مهمی در این زمینه انجام شده است اما بررسی سینتیک نظری و تجربی این واکنشها به یک دهه اخیر بر می گردد که برای اولین بار در گروه شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان توسط تیم تحقیقاتی پرفسور سید مصطفی حبیبی خراسانی و همکاران ایشان انجام گرفته است. در زیر به چند نمونه از واکنش های سنتز ایلیدها که مطالعات سینتیک بر روی آنها انجام شده است اشاره می کنیم.

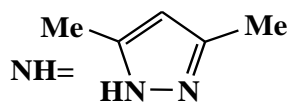
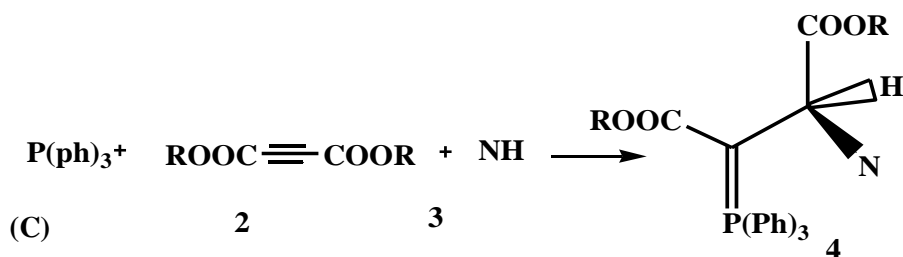
بررسی سینتیک ایلیدهای مشتق شده از NH اسیدها (شکل ۱-۶) [۱۸].



4,2	a	b	c
R	Me	Et	tBu



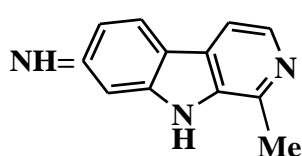
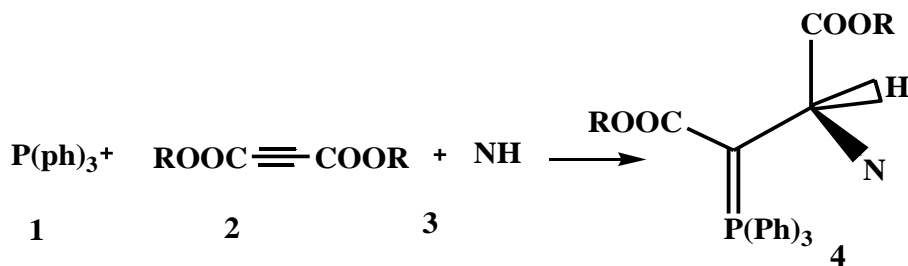
4,2	a	b	c
R	Me	Et	tBu



4,2	a	b	c
R	Me	Et	tBu

شکل ۶-۱ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) بترتیب در حضور NH اسیدهایی (۳) چون ۳ و ۶-دی برم کربازول (A)، پیرازول (B) و ۵-متیل پیرازول (C)

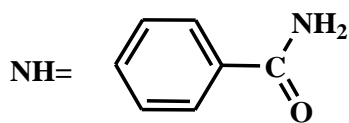
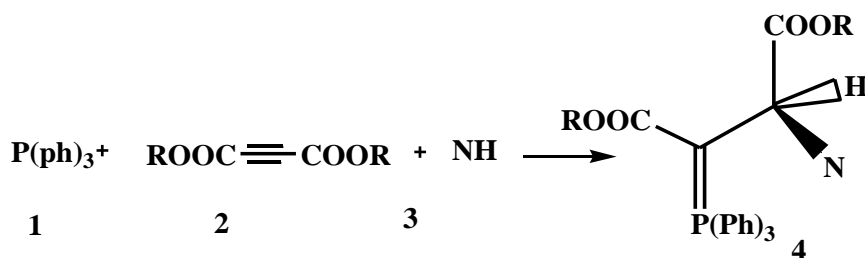
بررسی سینتیک ایلیدهای مشتق شده از NH اسیدها (شکل ۷-۱) [۱۹].



4,2	a	b	c
R	Me	Et	tBu

شکل ۷-۱ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور SH اسید ۲-امینوتیوفنول (۳)

بررسی سینتیک ایلیدهای مشتق شده از NH اسیدها (شکل ۸-۱) [۲۰].



4,2	a	b	c
R	Me	Et	tBu

شکل ۸-۱ بررسی سینتیک ایلیدهای فسفر پایدار حاصل واکنش بین تری فنیل فسفین (۱) با دی الکیل استیلن دی کربوکسیلات (۲) در حضور NH اسید بنزامید (۳)